Ueber die Einwirkung

einiger

Aethan- und Aethylenderivate auf Benzol

bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Freiburg

vorgelegt von

Alexander Angelbis

aus Bonn.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1884.

Dem

Andenken meiner theuren Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0061

Vor etwa 13 Jahren machte Zincke[1]) zuerst die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe auf Benzol, Toluol, Naphtalin u. s. w. bei Gegenwart von Kupfer, Eisen oder Zinkstaub höher condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten werden. So entstand z. B. aus Benzol und Benzylchlorid: Diphenylmethan nach folgender Gleichung:

$$C_6H_6 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl.$$

In ähnlicher Weise erhielten Zincke und zwei Jahre später S. Grucarevic und V. Merz[2]) aus Säurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Eisen oder Zink: Ketone; aus Benzoylchlorid und Naphtalin entsteht beispielsweise neben Salzsäure α-Naphtylphenylketon:

$$C_6H_5COCl + C_{10}H_8 = C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + HCl.$$

Auf welche Weise in den angeführten und ähnlichen Reactionen das Zink oder Eisen wirkt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Da jedoch die Wasserstoffatome der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen viel beweglicher sind, als die der Fettreihe und viel leichter durch Halogene unter Bildung von Halogenwasserstoffsäuren substituirt werden können, so kann man annehmen, dass dieses nicht nur durch die Halogene selbst, sondern auch durch die Metallverbindungen der Halogene, namentlich leicht durch Zinkchlorid geschieht. Die so vorübergehend

---

1) Berl. Ber. (1871) 4. 298, 509. (1873) 6. 119; Annal. d. Chemie (1871) 159. 367; (1872) 161. 93.

2) Berl. Ber. (1873) 6. 30.

gebildeten Metallverbindungen sind bis jetzt noch nicht untersucht worden, ihre Zersetzungsprodukte zeigen jedoch, dass die Einwirkung solcher Metallchloride in angegebener Weise zu verlaufen scheint, auf Benzol z. B. auf folgende Art:

$$C_6H_6 + ZnCl_2 = C_6H_5.ZnCl + HCl.$$

Man kann also eine solche vorübergehende Bildung von Metallchorid-Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe annehmen, da in allen Fällen Brom- bez. Chlorwasserstoffsäure abgespalten wird, während das betreffende Radikal in das Molekül des aromatischen Kohlenwasserstoffs eintritt. In dem oben angeführten Beispiele bildet sich wahrscheinlich zunächst aus dem metallischen Zink durch das Chlor des Benzylchlorids Zinkchlorid, wenn auch nur in sehr geringer Menge, welches dann mit Benzol neben Salzsäure die Verbindung C_6H_5ZnCl liefern würde, die frei gewordene Salzsäure führt alsdann eine neue Menge Zink in Zinkchlorid über, während die Verbindung C_6H_5ZnCl mit Benzylchlorid in Chlorzink und Diphenylmethan verwandelt wird:

$$C_6H_5ZnCl + C_6H_5.CH_2Cl = ZnCl_2 + (C_6H_5)_2CH_2.$$

Einige Jahre nach Zincke's Beobachtung entdeckten Friedel und Crafts[1]), dass nicht nur Zink- und Eisenchlorid, sondern ganz besonders das Aluminiumchlorid ein vorzügliches Mittel sei, zur Bildung höherer Substitutionsprodukte des Benzols. So erhielten sie beispielsweise bei dem Zusammenwirken von Chloroform und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: Triphenylmethan; aus Chlorkohlenoxyd und Benzol: Benzophenon; aus Acetylchlorid und Benzol: Acetophenon u. s. w. Mit Hülfe von Chloraluminium gelang es aus Benzol und Chlormethyl: Methylbenzol, Dimethylbenzol, Tri-, Tetra-, Penta- und schliesslich Hexamethylbenzol darzustellen, je nachdem ein oder mehrere Moleküle Chlormethyl auf ein Molekül Benzol wirkt:

1) Compt. rend. (1877) 84. 1392, 1450. (1877) 85. 74. Berl. Ber. (1877) 10. 1180.

$$CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_3 + HCl.$$
$$2CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H_4(CH_3)_2 + 2HCl.$$
$$3CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3HCl.$$
$$4CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H_2(CH_3)_4 + 4HCl.$$
$$5CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H(CH_3)_5 + 5HCl.$$
$$6CH_3Cl + C_6H_6 = C_6(CH_3)_6 + 6HCl.$$

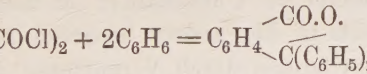
Wendet man an Stelle des Chlormethyls höher gechlorte Derivate des Methans an, so erhält man Diphenylmethan, Triphenylmethan und Tetraphenylmethan:

$$CH_3Cl + C_6H_6 = CH_3.C_6H_5 + HCl.$$
$$CH_2Cl_2 + 2C_6H_6 = CH_2.(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$
$$CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl.$$
$$CCl_4 + 4C_6H_6 = C(C_6H_5)_4 + 4HCl.$$

Meist erhält man aber ein Gemenge dieser höheren Substitutionsprodukte, so erhält man aus dem Chloroform nicht nur, wie angegeben, Triphenylmethan, sondern auch Di- und Tetra-phenylmethan; die einzelnen Produkte sind durch fractionirte Destillation zu trennen.

Analog den Halogenderivaten von Alkoholradikalen verhalten sich Säurechloride gegen aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; aus dem Benzoylchlorid erhält man mit Benzol und Aluminiumchlorid: Benzophenon; wendet man statt Benzoylchlorid Phtalylchlorid an, so erhält man: Phtalophenon:

$$C_6H_5.COCl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + HCl.$$



Seit dieser wichtigen Beobachtung von Friedel und Crafts sind sowohl von den Genannten als auch von einer grossen Anzahl anderer Chemiker die Untersuchungen in dieser Richtung fortgesetzt worden, und es wurden theilweise so gute Resultate erzielt, dass man diese Reactionen zur synthetischen Gewinnung von höheren Homologen des Benzols, Toluols u. s. w. verwenden kann.

Trotz zahlreicher Versuche hat man auch jetzt noch keine tiefere Einsicht in die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids gewonnen. Von Beobachtungen, die besondere Berücksichtigung verdienen, will ich nur die von Gustavson[1]) anführen. Demselben ist es gelungen, die Existenz verschiedener Verbindungen von Aluminiumbromid mit einigen Kohlenwasserstoffen nachzuweisen. Näher untersucht sind von ihm jedoch nur zwei Verbindungen: die des Aluminiumbromids mit Benzol und mit Toluol. Beide Körper sind flüssig und folgendermassen zusammengesetzt:

$$Al_2Br_6.6C_6H_6 \text{ und } Al_2Br_6.6C_7H_8.$$

Unter Annahme der Bildung derartiger Zwischenprodukte stellt sich Gustavson die Wirkungsweise des Chloraluminiums vor.

Das Aluminiumchlorid wirkt jedoch auch häufig Halogenwasserstoff abspaltend und in anderer Richtung wiederum anlagernd. Lässt man auf Normalpropylbromid bei Anwesenheit von Aluminiumbromid Benzol einwirken, so erhält man Isopropylbenzol. Wendet man an Stelle von Normalpropylbromid Isopropylbromid an, so erhält man gleichfalls nach Gustavson[2]) Isopropylbenzol. Dieser hat demnach schon indirekt nachgewiesen, dass bei der ersten Einwirkung eine Umlagerung stattfinden muss. Den direkten Beweis hierfür lieferten jedoch erst Kekulé und Schrötter[3]), indem sie nachwiesen, dass auch ohne die Anwesenheit von Benzol das Bromaluminium die Umwandlung der einen Modification des Propylbromids in die andere bewirken könne; offenbar spaltet das Propylbromid durch Vermittlung des Aluminiumchlorids zunächst Bromwasserstoff ab und das gebildete Propylen addirt dann in umgekehrter Richtung Bromwasserstoff.

---

1) Berl. Ber. (1878) 11. 1841 und 2151.
2) Berl. Ber. (1878) 11. 1251.
3) Berl. Ber. (1879) 12. 2279.

Es bedarf aber noch weiterer systematisch angestellter Versuche, um eine völlig befriedigende Erklärung der complicirten Wirkungsweise des Aluminiumchlorids zu gewinnen.

Mit Ausschluss von Säurechloriden finden sich die wichtigsten Resultate, welche bis jetzt durch die Einwirkung von Halogenderivaten der Fettkohlenwasserstoffe und der in der Seitenkette halogensubstituirter Benzolderivate auf Kohlenwasserstoffe der aromatischen und fettaromatischen Reihe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bez. -bromid erzielt wurden, in nachfolgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Einwirkung von Halogenderivaten des Methans auf Benzol und dessen Homologen bei Gegenwart von Al_2Cl_6.

Generatoren:			
Halogenderivat:	Kohlenwasserstoff:	Endprodukt:	Autores:
Chlormethyl	Benzol	Durol als Hauptprodukt	Friedel u. Crafts[1]).
Chlormethyl	Toluol	Xylole bes. Meta- u. Para-	Ador u. Rilliet[2]).
Chlormethyl	Toluol	Trimethylbenzol	Ador u. Rilliet[3]).
Chlormethyl	Toluol	Durol	Friedel u. Crafts[4]).
Chlormethyl	Toluol	Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol	Friedel u. Crafts[5]).
Chlormethyl	methylirte Benzolderivate	Tri- bis Hexamethylbenzol	Ador u. Rilliet[6]). Jacobson[7]).
Chlormethyl	Mesitylen	Isodurol	O. Jacobson[8]).

1) Bull. 29. 481.
2) Berl. Ber. XI. 1627.
3) Berl. Ber. XII. 329.
4) Berl. Ber. XII. 1708.
5) Berl. Ber. XIII. 1990; Compt. rend. 91, 257.
6) Berl. Ber. XII. 329.
7) Berl. Ber. XIV. 2624.
8) Berl. Ber. XV. 1853.

Generatoren:

Halogenderivat:	Kohlenwasserstoff:	Endprodukt:	Autores:
Chloroform	Benzol	Di-, Tri- u. Tetraphenylmethan	Friedel u. Crafts[1])
Chloroform	Toluol	Ditoluylmethan	Magatti[2]) H. Schwarz[3])
Chloroform	Xylol	Tetraxylolmethylen	Magatti[4])
Chloroform	Naphtalin	Synanthren $(C_{14}H_{10})_3$	Hoenig u. Berger[5])

Einwirkung von Halogenderivaten des Aethans auf Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6.

Chloraethyl	Benzol	Mono- bis Hexaaethylbenzol	Albright[6]).
Aethylenchlorid	Benzol	Dibenzyl	Silva[7]).
Acetylentetrabromid:			
a) unsym.	Benzol	Tetraphenylaethan	Eltzbacher[8]).
b) sym.	Benzol	Anthracen	Eltzbacher[8])
Dibromaethylen:			
a) unsym.	Benzol	uns. \ Diphenyl-	
b) sym.	Benzol	sym. / aethylen	Demole[9]).

1) Compt. rend. 84, 1451; J. (1877) 321. Berl. Ber. XV. 361 und Bull. 37, 6—11.

2) Berl. Ber. XII. 1468.

3) Berl. Ber. XIV. 1516 und 1530.

4) Berl. Ber. XII. 1468.

5) Berl. Ber. XV. 2620.

6) Berl. Ber. XII. 290. Bull. 31, 464.

7) J. 1879. 380.

8) Berl. Ber. 1883.

9) Berl. Ber. XII. 2245.

Einwirkung von Halogenderivaten der höheren Homologen des Methans auf Benzol und Toluol bei Gegenwart von Al_2Cl_6.

Generatoren			
Halogenderivat:	Kohlenwasserstoff:	Endprodukt:	Autores:.
Propylbromide	Benzol	Propylbenzol	Gustavson[1]).
Propyljodid	Toluol	Propyltotuol	Ziegler[2]).
Propylenchlorid	Benzol	Diphenylpropylen	Silva[3]).
β-Chlorpropylen	Benzol	Dimenthyldiphenylmethan	Silva[4]).
Amylchlorid	Benzol	Amylbenzol.	Kopp[5]).
Allylchlorid	Benzol	Diphenylpropan	Silva[6]).

Einwirkung von Halogenderivaten des Benzols auf Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6.

Benzotrichlorid	Benzol	Triphenylmethan	Magatti[7]).
Benzylchlorid	Benzol	Diphenylmethan	Friedel u. Crafts[8]).

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass vorzugsweise Methanderivate, dagegen Aethanderivate sehr unvollständig und Aethylenabkömmlinge mit Ausnahme von dem Dibromaethylen noch gar nicht in Bezug auf ihr Verhalten gegen Benzol

---

1) Berl. Ber. XI. 1251.
2) Berl. Ber. XIII. 1399.
3) Compt. rend. 89, 606.
4) Bull. 35, 289.
5) Berl. Ber. XII. 2148. Bull. Nr. 1. 5/6. 1879.
6) J. 1879. 379.
7) Berl. Ber. XII. 1468.
8) Bull. 33, 337—342; Compt. rend. 84, 1451.

bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht worden sind. Aus diesem Grunde erschien es mir sehr zweckmässig, auch die bis jetzt noch nicht in dieser Richtung hin untersuchten Halogenderivate des Aethans in den Kreis dieser Reactionen einzuführen.

Stellt man die möglichen Chor- bez. Bromsubstitutionsprodukte des Aethans zusammen, so ergeben sich folgende Derivate:

A. vom Aethan.

$[CH_3.CH_2Br]$.

$\underline{CH_3.CHBr_2}$ $\quad$ $[CH_2Br.CH_2Br]$

$CH_3.CCl_3$ $\quad$ $\underline{CH_2Br.CHBr_2}$

$[CH_2Br.CBr_3]$ $\quad$ $[CHBr_2.CHBr_2]$

C_2HBr_5

C_2Br_6.

B. vom Aethylen.

$\underline{CH_2=CHBr.}$

$[CH_2=CBr_2]$ $\quad$ $[CHBr=CHBr]$

$\underline{CHBr=CBr_2}$

C_2Br_4

von welchen, wie aus der oben gegebenen Tabelle ersichtlich, nur das Aethylchlorid, das Aethylenchlorid, das symm. und unsymm. Acetylenchlorid sowie das Dibromaethylen mit Benzol und Aluminiumchlorid in Reaction gebracht sind. Dieselben sind in obiger Zusammenstellung eingeklammert, während die unterstrichenen Derivate des Aethans und Aethylens meiner Arbeit zu Grunde liegen.

Die Abhandlung zerfällt demgemäss in folgende Theile:

I. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

A) der Aethanderivate:

1) des Aethylidenbromids und -chlorids.

2) des Tribromaethans.

B) der Aethylenderivate:

1) des Vinylbromids.
2) des Tribromaethylens.

II. Einwirkung von Aluminiumchlorid und Benzol auf die genannten Aethan- und Aethylenderivate und zwar

A) auf die Aethanderivate:

1) Aethylidenbromid und -chlorid.
2) Tribromaethan.

B) die Aethylenderivate:

1) Vinylbromid.
2) Tribromaethylen.

III. Rückblick und Schlussbemerkungen.

I. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Vinylbromids, des Tribromaethans und Tribromaethylens diente das Aethylenbromid, von welchem nach der bekannten Methode von Erlenmeyer und Bunte[1]) etwa vier Kilogramm bereitet wurden. Das Aethylidenbromid und -chlorid wurde aus Aldehyd dargestellt. Da nun über die Darstellung einiger der genannten Bromderivate nur sehr unvollständige Angaben vorliegen, so scheint es mir zweckmässig, meine Erfahrungen in dieser Hinsicht etwas ausführlicher darzulegen. Besondere Schwierigkeiten waren indess nur bei der Gewinnung des Aethylidenbromids zu überwinden.

Darstellung des Aethylidenbromids.

$CH_3 . CHBr_2$.

Die erste Andeutung über eine zweckmässige und der bekannten Darstellung des Aethylidenchlorids analoge Dar-

---

1) Annal. d. Chem. 168, 64.

stellungsmethode des Aethylidenbromids verdanken wir Paterno und Pisati[1]). Es scheint jedoch, als ob dies Bromid bisher nur in sehr geringem Maassstabe bereitet worden ist, denn eine genaue Beschreibung der Gewinnung dieses Körpers ist nirgendwo zu finden; es bedurfte daher einer grossen Anzahl von Versuchen, bis es gelang, die richtigen Reactionsbedingungen ausfindig zu machen, um eine erträgliche Ausbeute zu erhalten. Indessen ist es mir bei keinem der zahlreichen Versuche, die ich anstellte, gelungen, eine der theoretischen Ausrechnung annähernd entsprechende Ausbeute zu erzielen; dieselbe schwankte zwischen 80—85 % von dem Gewichte des angewandten Aldehyds. Ich verfuhr folgendermaassen:

Entsprechend der Gleichung:

$$PCl_3 + Br_2 = PCl_3Br_2$$

lässt man die berechnete Menge Brom (160,0 gr) langsam auf gekühltes Phosphortrichlorid (137,5) einwirken; unter nicht sehr starker Erwärmung entsteht der Körper PCl_3Br_2: Phosphortrichlorbromid, welcher bei guter Abkühlung in dem Maasse, als er gebildet wird, sich ausscheidet. Ist die ganze Menge Brom eingetragen, so muss die ganze Masse krystallinisch erstarrt sein.

Um eine theilweise Zersetzung des Phosphortrichlorids und später auch des Phosphortrichlorbromids durch die Feuchtigkeit der Luft zu verhindern, muss der Kolben, in dem die Operation vorgenommen wird, in geeigneter Weise mit Chlorcalciumröhren verschlossen werden. Derselbe Kolben wird sodann zweckmässig mit zwei oder drei miteinander verbundenen Rückflusskühlern versehen und das $1^1/_2$fache der berechneten Menge (44,0 gr) Aldehyd durch den Tropftrichter äusserst langsam und unter beständigem Umschütteln hinzugegeben; Paraldehyd lässt sich bei dieser Reaction nicht an-

1) Berl. Ber. V. 289.

wenden. Die Einwirkung ist eine sehr heftige und deshalb ist eine gute Eiskühlung des Kolbens durchaus erforderlich, wenn nicht der Verlust an Aldehyd zu beträchtlich sein soll. Der Schluss der Reaction ist daran zu erkennen, dass der Kolbeninhalt völlig farblos ist, widrigenfalls noch Aldehyd zugesetzt werden muss. Die Reaction dauert bei Anwendung von etwa 200 gr Aldehyd 4 bis 5 Stunden. Die Zersetzung des Aldehyds erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3COH + PCl_3Br_2 = POCl_3 + CH_3 . CHBr_2.$$

Durch die Feuchtigkeit der Luft, welche sich nicht völlig abhalten lässt, werden nicht unbeträchtliche Mengen von Brom- und Chlorwasserstoff aus dem Phosphortrichlorid und Phosphortrichlorbromid gebildet, welche auf den Aldehyd einwirkend, diesen zu Crotonaldehyd condensiren:

$$2C_2H_4O - H_2O = C_4H_6O.$$

Die Siedepunkte des Phosphoroxychlorids, des Aethylidenbromids und auch des Crotonaldehyds weisen kaum eine Differenz von 5° auf. wesshalb durch fractionirte Destillation eine Trennung dieser Körper nicht zu bewerkstelligen ist. Das Phosphoroxychlorid wurde dadurch beseitigt, dass das ganze Reactionsproduct langsam in Wasser gegossen wurde, wobei ersteres völlig zersetzt wird; um jedoch sicher zu sein, dass selbst die geringsten Spuren desselben beseitigt seien, wurde das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die grösste Menge des Crotonaldehyds ist durch diese beiden Operationen gleichfalls schon beseitigt, um jedoch auch den letzten Rest zu entfernen — denn die geringsten Spuren dieses Aldehyds verleihen dem Aethylidenbromid einen scharfen und stechenden Geruch — wurde das Bromid mit einer sehr concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium gut geschüttelt, durch welche Behandlung das Aethylidenbromid den stechenden Geruch vollständig verlor und einen rein chloroformähnlichen Geruch besass. Nach der Trennung von der Lösung des sauren schwefligsauren Na-

triums wurde das Bromid mit kohlensaurem Natrium entsäuert, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der Destillation unterworfen. Der grösste Theil destillirte bei 112° bis 113°, also völlig constant über.

Der Siedepunkt, wie auch das specifische Gewicht des Aethylidenbromids werden sehr verschieden angegeben, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Siedepunkt:	Spec. Gewicht:
A. W. Hofmann[1])	110°	
Caventou[2])	110—112°	2,135 bei 0°
Reboul[3])	110° bei 740 mm	2,129 bei 10°
Paterno u. Pisati[4])	110—112°	
Tawildarow[5])	114—115°	
Denzel[6])	109—110° bei 751 mm	
Anschütz[7])	110,5° bei 760 mm	2,0822.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen ergaben:

112,5° bei 755,1 mm als Siedepunkt und
2,08905 bei 20,5° oder
2,10006 bei 17,5° als specifisches Gewicht.

Um das Aethylidenbromid in völlig reinem Zustande zu erhalten, wurde der bei 112—113° übergegangene Theil des Destillates einer nochmaligen Fractionirung unterworfen und von jeder Fraction das specifische Gewicht bestimmt; denn nur durch die völlige Uebereinstimmung zweier Fractionen in Bezug auf Siedepunkt und specifisches Gewicht lässt sich ein Körper als unbedingt rein ansehen, da selbst Fractionen, welche gleichen Siedepunkt zeigen, ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzen können. Die Elementar-

1) Lond. roy. soc. proc. X. 612.
2) Compt. rend. 52. 1336. Annal. d. Chem. 120. 322.
3) Compt. rend. 70. 399.
4) Compt. rend. 70. 399.
5) Annal. d. Chem. 176. 14.
6) Annal. d. Chem. 195. 202.
7) Annal. d. Chem. 221. 137.

Analyse gibt über solche geringe Verunreinigungen keinen Aufschluss. Aus den specifischen Gewichten und Siedepunkten einen Schluss auf die Reinheit der betreffenden Körper zu ziehen, wurde schon von R. Anschütz[1]) in Erwägung gezogen.

Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die erhaltenen Fractionen. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, darauf aufmerksam zu machen, dass bei allen Bestimmungen des Siedepunktes dieser Arbeit solche mit Stickstoff gefüllte Thermometer benutzt wurden, die bis 360° gehend eine Länge von kaum einundeinhalb Decimeter besitzen; ein Hinausragen des Quecksilberfadens aus dem Fractionskolben findet hierbei nicht statt, eine Correction des Siedepunktes in dieser Beziehung kommt mithin in Wegfall.

Fraction:	Temperatur des Paraffinbades:	Temperatur der Flüssigkeit:
I. 37,0 gr	127°	112°
II. 155,0 gr	127—128°	112,5°
III. 125,0 gr	127—130°	112,5—113°
IV. 100,0 gr	128—130°	112,5—113°

Der Siedepunkt liegt mithin bei 112,5° C. bei einem Druck von 755,1 mm.

Das specifische Gewicht der einzelnen Fractionen wurde wie folgt gefunden. (Die Bestimmung wurde mit dem Sprengel'schen Pycnometer mit eingeschmolzenem Thermometer ausgeführt.)

Fraction:	Temperatur:	Spec. Gewicht:
I.	17,5°	2,05042 . . .
	20,5°	2,00230 . .
II.	17,5°	2,09197 . .
	20,5°	2,08146 . .
III.	17,5°	2,10006 . .
	20,5°	2,08905 . .
IV.	17,5°	2,10006 . .
	20,5°	2,08905 . .

1) Annal. d. Chem. 221. 143.

Da es immerhin möglich gewesen wäre, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorbromid auf Aldehyd ein gebromtes Chlorid entstanden wäre, so wurden gleich nach der Reindarstellung zwei Brombestimmungen des Aethylidenbromids ausgeführt, welche die Zusammensetzung ausser Zweifel setzten. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 85,095% Br.

II. 85,087% Br. statt 85,106% Br.

Das Aethylidenbromid ist eine farblose, chloroformähnliche, nicht stechend riechende Flüssigkeit, welche mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser jedoch völlig unlöslich ist. Von dem Aethylidenbromid wurden 850,0 gr dargestellt.

Die Bereitung des Aethylidenchlorids geschah in bekannter Weise durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paraldehyd. Von diesem Körper wurden 250,0 gr angefertigt.

Darstellung des Tribromaethylens.

$$CHBr = CBr_2.$$

Einundeinhalbes Kilogramm Aethylenbromid wurde, durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydroxyd in Vinylbromid übergeführt und dieses in die berechnete Menge Brom eingeleitet. Das erhaltene Tribromaethan (fast 80% der theoretisch berechneten Menge) wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt und hierauf nach der Vorschrift von Demole[1]) mit der nöthigen Menge kohlensaurem und essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung gekocht. Nach zweitägiger Einwirkung wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen, worauf sich das gebildete Dibromaethylen abscheidet. Letzteres wurde möglichst schnell von der wässerigen Schicht getrennt und durch Destillation gereinigt. Aus dem Dibromaethylen wurde durch langsames

1) Bul. 29. 205.

Eintragen der berechneten Menge Brom das unsymmetrische Acetylentetrabromid erhalten. Letzteres rectificirte ich im Vacuum bei 105° C. und einem Druck von 15 mm, bei welcher Temperatur es unzersetzt und völlig farblos übergeht. Um aus diesem unsymmetrischen Acetylentetrabromid das gewünschte Tribromaethylen darzustellen, wurde es nach der Vorschrift von Demole[1]) mit einem Gemenge von kohlensaurem und essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung während 24 Stunden gekocht. Durch Eintragen des erhaltenen Productes in Wasser wird es aus der Lösung abgeschieden und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium rectificirt. Das Tribromaethylen siedet bei 162,5° C. und im Vacuum bei einem Druck von 15 mm bei 75° C. Die Ausbeute betrug 55% der theoretischen Berechnung.

Eine andere mit nicht so grossen Verlusten verknüpfte Darstellungsmethode rührt von Sabanejeff[2]) her. Nach dieser wird symmetrisches Acetylentetrabromid mit essigsaurem Kalium und wenig Alkohol in geschlossenen Röhren auf 120° bis 140° erhitzt und das erhaltene Product nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Bromkalium durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Ausbeute betrug über 70% der theoretisch verlangten.

Einwirkung der Aethanderivate: Aethylidenbromid bez. -chlorid und Tribromaethan, sowie der Aethylenderivate: Vinylbromid und Tribromaethylen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

I. Einwirkung von Aethylidenbromid und -chlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.

Nach dem für diese Reactionen gebräuchlichen Verfahren wurden 30,0 gr Aethylidenbromid mit etwa 200,0 gr Benzol

---

1) Bul. 29. 205.

2) Annal. d. Chem. 178. 122.

vermischt und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 40—50 gr Aluminiumchlorid versetzt. Die Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgte unter geringer Erwärmung des Gemisches ziemlich lebhaft. Sobald die Reaction nachliess und die Entwicklung von Bromwasserstoff auch nach weiterem Zusatz von Chloraluminium nur mehr langsam vor sich ging, wurde die Mischung am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis selbst bei weiterem Zufügen von Chloraluminium ein Auftreten von Bromwasserstoff kaum mehr zu beobachten war. Das erkaltete Gemisch wurde zur Entfernung des Chloraluminiums entweder unter beständigem Umrühren in Wasser gegossen oder zweckmässiger in einem grossen Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt. Die Benzolschicht, in der die bei der Reaction entstandenen Kohlenwasserstoffe gelöst sind, wurde nach der Trennung von der wässerigen Schicht filtrirt, mit Chlorcalcium entwässert und das Benzol durch Destillation entfernt. Nachdem fast alles Benzol abdestillirt war, wurde der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen und erkalten gelassen. Nach einiger Zeit war zu meinem Erstaunen die Hälfte des ganzen Productes krystallinisch erstarrt.

Nach Analogie bekannter Reactionen, wie solche in der Einleitung dargelegt sind, hätte aus dem Aethylidenbromid das Brom austreten und für jedes Bromatom die Phenylgruppe C_6H_5 aus dem Benzol eintreten müssen, wie dies folgende Gleichung ausdrückt:

$$CH_3.CHBr_2 + 2C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + 2HBr.$$

Das hiernach sich ableitende Derivat ist Diphenylaethan, welches jedoch flüssig ist, während die bei obigem Verfahren erhaltene Masse theilweise krystallinisch war. Der flüssige Theil ergab sich bei der späteren Untersuchung als das theoretisch verlangte Diphenylaethan, bei dessen Entstehung auf zwei Molecüle Benzol ein Molecül Aethylidenbromid wirkt. Mit Rücksicht nun auf den gleichzeitig gebildeten festen Kohlenwasserstoff lag die Frage nahe, ob nicht etwa bei

obiger Reaction zwei Benzolmolecüle auch auf zwei Molecüle Aethylidenbromid gewirkt hätten, und die Reaction etwa nach folgender Gleichung erfolgt sei:

$$2CH_3CHBr_2 + 2C_6H_6 = 4HBr + C_6H_4.CH_3.CH.CHCH_3C_6H_4.$$

Und in der That wurde diese Vermuthung durch die weiteren Untersuchungen völlig bestätigt. Dieser neue feste Kohlenwasserstoff wäre als ein Dimethylanthracenhydrür oder als Diphenylendiaethyliden zu bezeichnen.

Bevor jedoch über die gebildeten Producte das Nähere mitgetheilt werden soll, erscheint es mir zweckmässig, noch einige Worte über den Verlauf einiger anderer Reactionen vorauszuschicken.

Im Ganzen wurden mit dem Aethylidenbromid und -chlorid etwa 26 Versuche angestellt. Das Ergebniss war insofern bei allen ein gleiches, als sowohl fester wie flüssiger Kohlenwasserstoff gebildet wurde; jedoch war das Verhältniss des festen zum flüssigen häufig sehr verschieden. Es war nun meine erste Aufgabe, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen vorzugsweise der eine oder andere Kohlenwasserstoff entsteht. Die Menge des zugesetzten Aluminiumchlorids scheint ohne merklichen Einfluss auf die grössere oder geringere Ausbeute des einen oder anderen Productes zu sein; meist genügt zur vollständigen Einwirkung etwa zwei Drittel des angewandten Aethylidenbromids oder -chlorids an Aluminiumchlorid. Wird zu wenig Chloraluminium zugesetzt, so erhält man später unveränderte Substanz neben den Reactionsproducten. Es ist daher anzunehmen, dass die Temperatur bei der Einwirkung eine grosse Rolle spielt, wesshalb zur Aufklärung eine Reihe von Versuchen angestellt wurden, bei welchen theils nur in der Wärme, theils nur in der Kälte die Reactionen ausgeführt wurden. Das Verfahren, die Reaction in der Kälte beginnen zu lassen und später durch Erwärmen zu beschleunigen, wurde nicht mehr angewandt.

I. Versuch: 20,0gr Aethylidenchlorid wurden in 150,0gr

Benzol gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Während des Kochens wurden in kleinen Portionen etwa 15,0 gr Aluminiumchlorid zugegeben. Bei Beendigung der Reaction darf die Chlor- bezw. Bromwasserstoff-Entwicklung nur eine sehr geringe sein. Das Reactionsproduct wurde sodann erkalten gelassen und, wie oben angegeben, weiter behandelt. Die Ausbeute betrug 23,0 gr des flüssigen und 4,0 gr des festen Kohlenwasserstoffes.

II. Versuch: Die gleiche Menge Aethylidenchlorid wurde auf dieselbe Weise völlig in der Kälte während 24 Stunden behandelt. Die Ausbeute betrug 12,0 gr flüssigen und 6,5 gr festen Kohlenwasserstoffes. Diese Versuche wurden mit verschiedenen Quantitäten Aethylidenchlorid wiederholt; das Resultat war immer ein sehr übereinstimmendes.

Man erhält mithin, wie diese Versuche beweisen, bei Anwendung von Wärme hauptsächlich flüssigen Kohlenwasserstoff: Diphenylaethan; bei Anwendung von Kälte hingegen verhältnissmässig mehr festen Kohlenwasserstoff oder Dimethylanthracenhydrür. In beiden Fällen wirkte auf die Substanz nur immer eine geringe Menge Aluminiumchlorid gleichzeitig ein, welches, wie erwähnt, nach und nach zugesetzt wurde.

III. Versuch: Dieser wurde in der Art vorgenommen, dass zu dem am Rückflusskühler kochenden Benzol, welches die ganze Menge Aluminiumchlorid enthielt, das Aethylidenchlorid langsam zutröpfelte. Die Flüssigkeit war in diesem Falle bedeutend heller gefärbt als bei den vorigen Versuchen. Das Ergebniss war 6,0 gr festen und 13,0 gr flüssigen Kohlenwasserstoffes. Dieses Resultat stimmt fast mit dem zweiten Versuche überein.

In gleicher Weise wurden nun die Versuche mit dem Aethylidenbromid ausgeführt, wobei die erhaltenen Ausbeuten ebenso gross sind, wie bei dem Aethylidenchlorid. Der erste Versuch ergab nämlich bei Anwendung von 50,0 gr Aethylidenbromid 10,0 gr festen und 25,0 gr flüssigen, der zweite Versuch lieferte 15,0 gr festen und 10,0 gr flüssigen und der

dritte Versuch 4,0 gr festen und 32,0 gr flüssigen Kohlenwasserstoff.

Die erhaltenen Ausbeuten nähern sich sehr der theoretischen Berechnung.

Nach der Gleichung

$$\underset{99}{CH_3CHCl_2} + 2C_6H_6 = \underset{182}{CH_3.CH(C_6H_5)_2} + 2HCl.$$

liefern 20,0 gr Aethylidenchlorid etwa 36,5 gr Diphenylaethan, vorausgesetzt, dass die Umsetzung nur in dieser Richtung verläuft; falls dagegen nur Dimethylanthracenhydrür gebildet würde, könnten 20,0 gr Aethylidenchlorid nach der Formel:

$$\underset{198}{2CH_3.CHCl_2} + 2C_6H_6 = \underset{208}{C_{16}H_{16}} + 4HCl$$

etwa 20,5 gr von diesem Körper liefern.

Bei Anwendung des Aethylidenbromids ist das Verhältniss so, dass 50,0 gr ungefähr 48,0 gr Diphenylaethan oder 27,0 gr Dimethylanthracenhydrür ergeben können. Da nun bei jeder Reaction beide Körper auftreten, so müssen diese Angaben dementsprechend reducirt werden.

Die Trennung beider Kohlenwasserstoffe ist einfach. Das krystallinische Dimethylanthracenhydrür wird von dem flüssigen unsymmetrischen Diphenylaethan durch Filtriren und Absaugen geschieden. Das Diphenylaethan, welches meist dunkel gefärbt ist, wird durch Destillation gereinigt, während das ebenfalls dunkel gefärbte Dimethylanthracenhydrür mehrfach aus Benzol und zuletzt aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden muss. Es hält dieser Körper nämlich hartnäckig Spuren von Diphenylaethan zurück und so lange ihm diese anhaften, wird das Krystallysiren erschwert und er scheidet sich fast nur als gelbes Pulver aus dem Lösungsmittel aus. Eisessig lässt sich gleichfalls zur Lösung verwenden, doch müssen dann die Krystalle eine Zeit lang im Exsiccator über Natronkalk aufbewahrt werden, wodurch sie den ihnen anhaftenden Geruch nach Essigsäure verlieren.

Das unsymmetrische Diphenylaethan, von welchem etwa 360,0 gr bei den verschiedenen Operationen gewonnen wurden, bildet, bei gewöhnlichem Druck destillirt, eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, ausgezeichnet durch ihr stark lichtbrechendes Vermögen und ihr prächtiges Fluoresciren. Es siedet bei 270° C., im Vacuum bei einem Druck von 16 mm bei 150°; auf letztere Art destillirt, ist es völlig farblos. Chlor und Brom wirken schon in der Kälte substituirend ein, indem Chlor- beziehungsweise Bromwasserstoff reichlich abgespalten wird. Die Analyse[1]) ergab:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{14}$:
C.	92,264 %	92,30..
H.	7,72 %	7,68..

Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert es Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$, welches im Vacuum bei 170° C. (Druck 15 mm) als eine völlig farblose Flüssigkeit übergeht, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Bei Entstehung des Benzophenon aus Diphenylaethan durch Oxydation entstehen zunächst intermediäre Zwischenproducte, die aber sehr unbeständig sind und sich sofort weiter oxydiren und daher nicht zu isoliren sind. Bei unvollständiger Oxydation erhält man neben Benzophenon nur unverändertes Diphenylaethan. Die Analyse des Benzophenons lieferte folgendes Resultat:

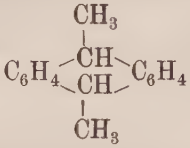
	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{10}O$:
C.	85,61	85,71
H.	5,51	5,49
O.	8,88	8,79.

1) Es möge hier bemerkt werden, dass die Analysen des Dimethylanthracenhydrüs's zweimal mit Kupferoxyd und zweimal nach der bewährten Kopfer'schen Methode ausgeführt wurden; alle anderen Analysen dagegen nur nach letzterer.

Der in vielen Beziehungen sehr interessante feste Kohlenwasserstoff, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$2\begin{matrix}CH_3\\|\\CHBr_2\end{matrix} + 2C_6H_6 = CH_3.CH.C_6H_4.C_6H_4.CH.CH_3 + 4HBr$$

erfolgt, hat wahrscheinlich folgende Constitution:



und ist demnach als ein Dimethylanthracenhydrür aufzufassen. Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Resultate:

A. Die Verbrennungen wurden mit CuO ausgeführt:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{16}$:
	I.	II.	
C.	92,25	92,29	92,31
H.	7,8	7,8	7,69.

B. Nach der Kopfer'schen Methode:

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{16}$:
	I.	II.	
C.	92,3	92,29	92,31
H.	7,8	7,6	7,69.

Das Verhältniss des Kohlenstoffs zu Wasserstoff ist also:

bei I. 7,6 : 7,8 II. 7,6 : 7,8
III. 7,7 : 7,8 IV. 7,7 : 7,6.

Auf Grund der Analysen und mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die Generatoren Aethylidenchlorid bezw.-bromid und Benzol waren, läge in dem neuen Kohlenwasserstoff eine mit dem Styrol isomere Verbindung vor. Die weitere Untersuchung ergab, dass dem Körper die Formel $C_{16}H_{16}$ zukommt. Von einer Bestimmung der Dampfdichte wurde Abstand genommen, da der Kohlenwasserstoff sich beim Destilliren zum Theil zersetzt. Die Aufklärung der Constitution wurde indessen erreicht durch folgende Versuche:

1. Darstellung und Analyse einer Pikrinsäure-Verbindung des Kohlenwasserstoffs.

2. Kohlensäure-Bestimmung bei der Oxydation.

3. Die unvollständige Oxydation.

Darstellung und Analyse des Dimethylanthracenhydrürpikrates.

$C_{16}H_{16}.C_6H_2(NO_2)_3.OH.$

Das Dimethylanthracenhydrür bildet mit Pikrinsäure eine dunkelroth gefärbte, in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche schon beim Vermischen der beiden nicht zu verdünnten Lösungen des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure in Benzol krystallinisch ausfällt.

Die erste Darstellung dieser Verbindung geschah in der Weise, dass gleiche Theile des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure jeder für sich in heissem Benzol gelöst und die Lösungen noch warm vermischt wurden. Bei dem Erkalten schied sich der grösste Theil der Verbindung krystallinisch aus; dieser wurde von der Mutterlauge, welche entweder den Ueberschuss der Pikrinsäure oder den des Kohlenwasserstoffs enthielt, getrennt, nochmals aus Benzol umkrystallisirt und nach dem Trocknen im Paraffin-Exsiccator zur Analyse verwendet. Das Pikrat ist ziemlich leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Alkohol und Wasser wird es in seine Componenten zerlegt; diese Zersetzung findet theilweise schon an feuchter Luft statt. Die Verbindung schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 172—176° C. (corrig.).

Die Analyse des Pikrates ergab:

47,83% Kohlenwasserstoff und

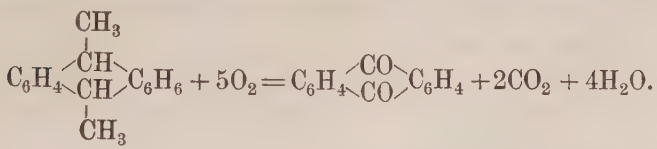
52,3% Pikrinsäure

statt 47,9% Kohlenwasserstoff und 52,1% Pikrinsäure.

Oxydation des Dimethylanthracenhydrürs.

Das Dimethylanthracenhydrür liefert gleich dem Anthracen bei der Oxydation Antrachinon, indem die beiden Methyl-

gruppen als Kohlensäure und Wasser austreten. Die Oxydation verläuft nach folgender Gleichung:



Ausgeführt wurde die Oxydation in der Weise, dass 5 gr des Kohlenwasserstoffs in etwa 50 gr Eisessig gelöst wurden und während des Kochens eine Lösung von Chromsäure in Eisessig langsam zutröpfelte. Das Gemisch wurde so lange im Sieden gehalten, bis es eine grüne Farbe angenommen hatte. Die Hauptmenge des Eisessigs wurde sodann abdestillirt; beim Erkalten schied sich das Anthrachinon fast völlig in schönen, nadelförmigen Krystallen ab. Die noch in der Mutterlauge befindlichen geringen Quantitäten von Anthrachinon wurden mit Wasser ausgefällt. Durch mehrmaliges Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig wurde es gereinigt. Ein nicht allzugrosser Ueberschuss von Chromsäure schadet bei der Oxydation nicht, da Anthrachinon nur sehr schwierig von diesem Oxydationsmittel angegriffen wird. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_8O_2$:
C.	80,68 %	80,76
H.	3,90 %	3,84
O.	15,42 %	15,38.

Kohlensäure-Bestimmung bei der Oxydation des Dimethylanthracenhydrürs zu Antrachinon.

Da das Dimethylanthracenhydrür zwei Methylgruppen enthält, so müssen diese bei der Oxydation zunächst in Carboxylgruppen übergehen und letztere dann weiter in Kohlensäure und Wasser zerfallen.

Dass überhaupt eine Entwicklung von Kohlensäure bei der Oxydation stattfindet, erkannte ich daran, dass die ent-

weichenden Gase und Dämpfe in Barytwasser geleitet, einen starken Niederschlag von kohlensaurem Baryt verursachten. Ein Gegenversuch, mit reinem Anthracen angestellt, ergab kaum eine Trübung.

Jede Methylgruppe liefert bei der Oxydation neben Wasser ein Molecül Kohlensäure; aus der Menge der gebildeten Kohlensäure lässt sich mithin ein Schluss ziehen auf die Anzahl der vorhandenen Methylgruppen.

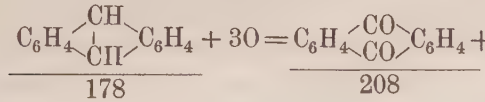
Die quantitative Bestimmung der Kohlensäure führte ich in folgender Weise aus: 0,5 gr Dimethylanthracenhydrür wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und zwar in einem Kolben von etwa 300 ccm Inhalt. Dieser Kolben war mit einem zweifach durchbohrten Stopfen geschlossen, in dessen einer Oeffnung sich ein Tropftrichter befand zur Aufnahme der in Eisessig gelösten Chromsäure; der Tropftrichter war mit einer Natronkalkröhre geschlossen und diese in Verbindung mit einem Kaliapparat. Die Chromsäurelösung wurde erst später eingefüllt. In der zweiten Oeffnung des Stopfens war der Rückflusskühler eingesetzt. Die durch diesen entweichende Kohlensäure wurde zum Trocknen durch concentrirte Schwefelsäure und eine Chlorcalciumröhre geleitet und dann in einem Kaliapparat aufgefangen. Um beim Erkalten ein Zurücksteigen der Schwefelsäure in den Kolben zu verhindern und um nach beendigter Operation die noch im Apparat befindliche Kohlensäure in den Kaliapparat zu saugen, war der letztere mit der Wasserpumpe in Verbindung gebracht.

Vor Beginn der Oxydation wurde kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesogen, hierauf der Kaliapparat gewogen und die Chromsäurelösung in den Tropftrichter gegeben. Nachdem der Apparat wiederum luftdicht geschlossen, wurde die Oxydation ausgeführt.

Die angewandten 0,5 gr Substanz lieferten 0,189 gr Kohlensäure statt 0,211. Die Differenz betrug also nur 0,022 gr.

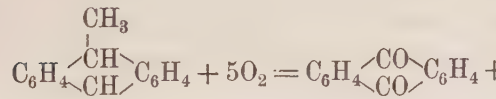
Quantitative Bestimmung des bei der Oxydation des Dimethylanthracenhydrürs gebildeten Anthrachinons.

Wie in vielen Fällen aus der Menge der bei einer Oxydation gebildeten Kohlensäure die Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen Methylgruppen bestimmt werden kann, so lässt auch zuweilen die Menge des gebildeten Oxydationsproductes auf die Zusammensetzung des oxydirten Körpers schliessen. Wird Anthracen oxydirt, so liefern nach der Gleichung:



178 208

1,78 gr 2,08 gr Antrachinon. Wird Dimethylanthracenhydrür der Oxydation unterworfen, so bildet sich gleichfalls Anthrachinon, indem zwei Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffe ersetzt und zwei Methylgruppen als Kohlensäure und Wasser abgespalten werden; an Stelle der Gruppe $H.CH_3.CH_3H = 32$ treten 2 Atome Sauerstoff = ebenfalls 32. Mithin erhält man die gleiche Menge der angewandten Substanz an Anthrachinon:



208 208

Die zur Kohlensäurebestimmung angewandten 0,5 gr Dimethylanthracenhydrür ergaben 0,456 gr Antrachinon, also 0,044 weniger, als theoretisch verlangt werden, was jedoch darin seinen Grund hat, dass das Antrachinon aus der Essigsäure mit Wasser ausgefällt wurde und in der stark essigsauren wässerigen Flüssigkeit Spuren gelöst bleiben.

Oxydation des Dimethylanthracenhydrürs.

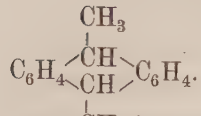
Wenn das Dimethylanthracenhydrür einer nicht vollständigen Oxydation unterzogen wird, so können sich zahlreiche Zwischenprodukte bilden; dieselben entstehen wahrscheinlich auch bei einer vollständigen Oxydation, werden aber bei einer solchen sofort weiter zersetzt. Fraglich bleibt es, ob und welche dieser theoretisch denkbaren Zwischenproducte als beständige und desshalb isolirbare Verbindungen anzusehen sind.

Urtheilt man nach dem Verhalten analog zusammengesetzter Verbindungen, so wäre bei der Oxydation des Dimethylanthracenhydrürs als erstes bezw. als zweites Zwischenproduct ein tertiärer Alkohol zu erwarten. Bei weiterer Oxydation würde eine Methylgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt, später auch die zweite; es entständen demnach Säuren mit einer oder mit zwei Alkohol-Hydroxylgruppen. Wird die Oxydation noch weiter fortgesetzt, so würden zunächst die Carboxylgruppen in Kohlensäure und Wasser gespalten und schliesslich die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen unter Aufnahme von Sauerstoff als Wasser austreten. Das Endproduct ist Anthrachinon.

Theoretisch ist ferner die Möglichkeit vorhanden, dass als erstes Oxydationsproduct eine Verbindung gebildet wird, welche neben einer intact gebliebenen Methylgruppe die den Ketonen eigenthümliche Gruppe CO enthält, wobei dann bei weiterer Oxydation ähnliche Fälle denkbar sind, wie oben angeführt.

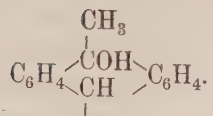
Da kaum anzunehmen, dass alle diese möglichen Zwischenproducte beständig sind, so beschränkte ich meine Untersuchung nur auf einige derselben, die sich als leichter isolirbar erwiesen. Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die denkbaren Zwischenproducte, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Reihenfolge ebenso gut eine andere sein kann.

I.

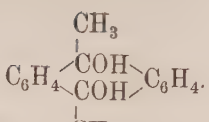


Dimethylanthracenhydrür.

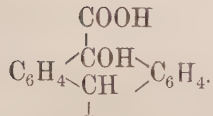
II.



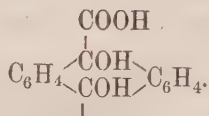
III.



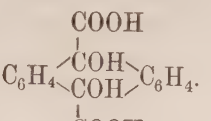
IV.



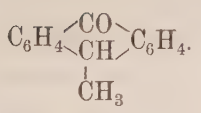
V.



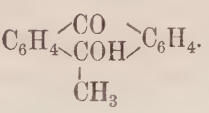
VI.



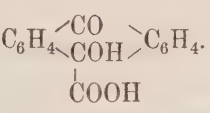
VII.



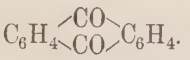
VIII.



IX.



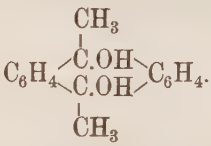
X.



Antrachinon.

Um solche Zwischenproducte zu erhalten, wurde eine zur vollständigen Oxydation unzureichende Menge von Chromsäure der kalten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig zugesetzt und genügend lange gekocht. Der Kolbeninhalt wurde dann zur Abscheidung der entstandenen Verbindungen in Wasser gegossen. In dieser Weise konnten einige Zwischenproducte erhalten werden, deren constante Schmelzpunkte an ihrer verschiedenen Zusammensetzung nicht zweifeln liessen. So schmilzt der ursprüngliche Kohlenwasserstoff bei 178°, das hieraus entstandene Anthrachinon bei 273°. Als Zwischenproducte erhielt ich zunächst ein bei 242° schmelzender Körper, der in Kalilauge völlig unlöslich ist, in hellgelben Prismen krystallisirt und sich beim Erhitzen dunkler färbt. Man erhält diesen Körper, der die empfindliche Reaction auf Anthra-

chinon mit Kalilauge und Zinkstaub nicht giebt, wenn man auf etwa 3,0 gr Dimethylanthracenhydrür nicht mehr als 1,0 gr Chromsäure verwendet. Bei weiterer Oxydation liefert diese Verbindung Anthrachinon. Ein zweites Oxydationsproduct erhält man bei Anwendung von 1,5 gr Chromsäure auf 3,0 gr Kohlenwasserstoff. Der erhaltene Körper kann durch Umkrystallisiren aus Benzol oder kochendem Alkohol gereinigt werden. Der Analyse nach zu urtheilen ist er wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol von der Formel:



In Kalilauge ist er unlöslich, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol. Er schmilzt bei 145° unter theilweiser Verkohlung. Bei fortgesetzter Oxydation geht er gleichfalls in Anthrachinon über. Er sublimirt unter Zersetzung; die sublimirten nadelförmigen hellgelbgefärbten Krystalle schmelzen bei 178° und sind, der Krystallform und dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen, wahrscheinlich regenerirter Kohlenwasserstoff. Die Analyse ergab ein obiger Formel entsprechendes Resultat:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:
C.	80,1	80 %
H.	13,42	13,33 ..
O.	6,5	6,66 ..

Werden die so erhaltenen Producte nochmals mit 0,5 bis 1,0 Chromsäure behandelt, so erhält man in Wasser lösliche Producte, welche mit Aether der essigsauren Lösung entzogen werden müssen. Diese sind in Kalilauge oder kohlensaurem Natron löslich und können auf Zusatz einer Säure wiederum abgeschieden werden.

Das Dimethylanthracenhydrür ist sehr leicht löslich in kaltem und heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und

Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; letztere Lösungsmittel nehmen jedoch beim Kochen sehr beträchtliche Mengen auf. Aus heissem Benzol, Alkohol und Eisessig krystallisirt er in schönen gelben Blättchen. Die geringsten Spuren in Eisessig oder Alkohol gelöst, ertheilen diesen Lösungsmitteln eine prächtig blaue Fluorescenz. Es schmilzt bei 178°, siedet oberhalb 350° unter theilweiser Zersetzung und sublimirt leicht in schönen gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt gleichfalls bei 178° liegt. Wird es über glühenden Zinkstaub geleitet, so wird es in Anthracen übergeführt.

Versuch zur synthetischen Darstellung des Dimethylanthracenhydrürs.

Zur weiteren Bestätigung der Constitution des Dimethylanthracenhydrürs wäre es von Interesse gewesen, wenn sich dieser neue Kohlenwasserstoff auch auf anderem Wege hätte darstellen lassen.

Nach der zuerst von Wurtz[1]) 1855 angewandten Methode erhält man bei der Einwirkung von Natrium auf die Jodverbindungen von Alkoholradicalen aus der Sumpfgasreihe neben Jodnatrium Kohlenwasserstoffe, die durch den Zusammentritt der freiwerdenden Radicale gebildet werden.

Diese Reaction wurde dann besonders von Fittig[2]) erfolgreich in der aromatischen Reihe angewandt, z. B.:

$$2C_6H_5Br + 2Na = 2NaBr + C_6H_5.C_6H_5.$$
$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = NaBr + JNa + C_6H_5.CH_3.$$

In ähnlicher Weise wie bei dem zweiten Beispiel wurde mit dem, durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen erhaltenen, Dibromanthracen verfahren. Letzteres wurde in heissem Toluol gelöst und mit der zwei-

1) Annal. d. Chem. 96. 364.
2) Annal. d. Chem. (1867.) 144. 277.

fachen Menge Jodmethyl vermischt, sodann die berechnete Menge Natrium hinzugegeben.

Ich erwartete den Verlauf der Reaction in folgendem Sinne:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CBr\diagdown\\ \diagdown CBr\diagup\end{matrix}C_6H_4 + 2CH_3J + 4Na =$$

$$2NaJ + 2NaBr + C_6H_4\begin{matrix}\diagup C.CH_3\diagdown\\ \diagdown C.CH_3\diagup\end{matrix}C_6H_4.$$

Das Gemisch wurde am Rückflusskühler gekocht, aber es konnte nach einigen Stunden nur Jodnatrium und nicht die geringsten Spuren Bromnatrium nachgewiesen werden. Ein Erhitzen der Lösung des Dibromanthracens mit Jodmethyl und Natrium in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, später auf 120°, 140° und 180° führte ebensowenig zum Ziel.

II. Einwirkung des Tribromaethans auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Ausführung dieser Reaction wurde in ähnlicher Weise vorgenommen, wie die erste. Fünfzig Gramm Tribromaethan wurden mit etwa 400 gr Benzol vermischt und nach und nach 25—30,0 gr Chloraluminium zugesetzt. Die Reaction beginnt hier, entgegengesetzt dem vorigen Versuch, nicht in der Kälte, sondern muss durch mässiges Erwärmen eingeleitet werden; bei zu starkem Erhitzen wird jedoch die Einwirkung eine allzu heftige. Erst nach einiger Zeit kann bis zum Sieden des Benzols erhitzt werden. Nach vollendeter Reaction darf auch auf weiteren Zusatz von Aluminiumchlorid keine allzu starke Bromwasssrstoff-Entwicklung mehr stattfinden.

In der angegebenen Weise wurden mehrfache Versuche angestellt. Später wurden dieselben in der Weise modificirt, dass die ganze Menge Chloraluminium in dem Benzol gelöst und während des Kochens der Mischung am Rückflusskühler die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Tribromaethan langsam durch den Tropftrichter hinzugegeben wurde.

Während bei diesen Versuchen die ganze Menge des Chloraluminiums auf wenig Tribromaethan wirkte, kann bei

der zuerst angewandten Methode jedesmal nur wenig Aluminiumchlorid mit dem Tribromaethan in Reaction treten.

Das Resultat war bei beiden Verfahren durchaus gleich.

Zur Gewinnung der Producte wurde genau derselbe Weg eingeschlagen, wie bei den Versuchen mit Aethylidenchlorid.

Die nach dem Abdestilliren des Benzols erhaltene Flüssigkeit war dunkelgelb gefärbt und wurde zum Zwecke der Reinigung vorsichtig fractionirt und zwar zunächst bei gewöhnlichem Druck, später im Vacuum.

Nachdem das noch anhaftende Benzol beseitigt war, destillirte bei 145°—158° eine nicht unbedeutende Menge einer wasserhellen Flüssigkeit über, die gesondert aufgefangen, sich später als Brombenzol erwies.

Das Thermometer stieg dann auf etwa 250°, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Der Destillationsrückstand war dunkel gefärbt und erstarrte beim Erkalten fast vollständig. Ein Theil wurde in heissem Alkohol gelöst, jedoch verhinderten die beigemischten harzigen Bestandtheile die Krystallisation, so dass sich der Körper nur als hellgelbes Pulver ausschied. Auch die Wahl anderer Lösungsmittel erwies sich als vergeblich, so dass zur Reindarstellung nur die fortgesetzte Destillation und zwar, um eine allzu hohe Temperatur zu vermeiden, zunächst im Vacuum übrig blieb.

Bei einer Temperatur von 167°—175° und 17 mm Druck ging eine völlig wasserhelle Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit fast völlig erstarrte, der Rest setzte sich schon in der Abflussröhre des Fractionskolben krystallinisch an und musste mit Hülfe einer zweiten Flamme durch Erwärmen einer Verstopfung vorgebeugt werden. Auf diese Art wurde fast der ganze Inhalt destillirt, nur ein sehr kleiner Theil von harzartiger Beschaffenheit blieb zurück und liess sich selbst bei einer Temperatur von 360° nicht destilliren. Das Destillat, zum grössten Theile erstarrt, wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes krystallisirte

in sehr langen weissen Nadeln aus. Diese Krystalle sind der angestellten Untersuchung nach symmetrisches Diphenylaethan oder Dibenzyl. Nach völliger Verdunstung des Alkohols hinterblieb ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches sich als unsymmetrisches Diphenylaethan erwies. Es bildet sich mithin bei dieser Reaction neben Brombenzol und wenig unsymmetrischem Diphenylaethan der Hauptmenge nach Dibenzyl.

Es sei nun zunächst eine kurze theoretische Betrachtung eingeschaltet.

Analog den in der Einleitung angeführten Fällen müsste sich, wenn an Stelle der drei Bromatome des Tribromaethans drei Phenylgruppen des Benzols treten, Triphenylaethan bilden, nach der Gleichung:

$$CHBr_2.CH_2Br + 3C_6H_6 = 3HBr + CH(C_6H_5)_2.CH_2.C_6H_5.$$

Diese bis jetzt noch nicht bekannte Verbindung entsteht gegen Erwartung nicht. Das Tribromaethan wird vielmehr in der Weise zersetzt, dass ein Bromatom der $CHBr_2$-Gruppe austritt und im Momente des Freiwerdens auf Benzol wirkt und Brombenzol bildet, während das freigewordene Wasserstoffatom des Benzols an Stelle des Broms in die CHBr-Gruppe eintritt. Der Verlauf dieser Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + C_6H_5.H = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + C_6H_5Br.$$

Auf das so gebildete Aethylenbromid wirkt Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium ein und die noch vorhandenen Bromatome werden durch Phenylgruppen ersetzt[1]):

$$\begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ BH_2Br \end{matrix} + 2C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.C_6H_5 \end{matrix} + 2HBr.$$

---

1) Siehe die Tabelle in der Einleitung.

Will man beide gleichzeitig verlaufende Reactionen durch eine Gleichung ausdrücken, so kann dies in folgender Weise geschehen:

$$\begin{matrix}CHBr_2\\|\\CH_2Br\end{matrix} + 3C_6H_6 = \begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\|\\CH_2.C_6H_5\end{matrix} + 2HBr + C_6H_5Br.$$

Theoretisch berechnen sich bei Anwendung von 50,0 gr Tribromaethan etwa 36,0 gr Dibenzyl und 30,0 gr Brombenzol. Bei den meisten Versuchen schwankte die Ausbeute zwischen 15,0—16,0 gr Dibenzyl. Die Menge des erhaltenen Brombenzols blieb stets weit hinter der theoretisch verlangten zurück.

Die Bildung des unsymmetrischen Diphenylaethans ist in analoger Weise zu erklären: Das Tribromaethan $CH_2Br.CHBr_2$ spaltet Brom ab und zwar tritt dieses aus der CH_2Br-Gruppe aus. Die Stelle des ausgetretenen Broms nimmt, indem Brombenzol entsteht, ein Wasserstoffatom des Benzols ein. Das sich bildende Aethylidenbromid CH_3CHBr_2 wirkt, wie in dem ersten Theile dieser Abhandlung gezeigt, auf Benzol und Aluminiumchlorid, wobei unsymmetrisches Diphenylaethan entsteht:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CHBr_2\end{matrix} + 2C_6H_6 = 2HBr + \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\end{matrix}\begin{matrix}\nearrow C_6H_4\\\searrow C_6H_5.\end{matrix}$$

Auch hier verlaufen beide Reactionen gleichzeitig, welcher Thatsache durch folgende Gleichung Rechnung getragen wird:

$$\begin{matrix}CHBr_2\\|\\CH_2Br\end{matrix} + 3C_6H_6 = 2HBr + C_6H_5Br + \begin{matrix}CH\\|\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}\nearrow C_6H_5\\\searrow C_6H_5.\end{matrix}$$

Durch Einwirkung von Aethylidenbromid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht unter anderen Verhältnissen, wie früher gezeigt, neben unsymmetrischem Diphenylaethan auch noch Dimethylanthracenhydrür.

Das symmetrische Diphenylaethan oder Dibenzyl wurde aus heissem Alkohol in langen Nadeln erhalten. Besonders schön ausgebildete Krystalle schieden sich aus einer atherischen Lösung aus. Der Siedepunkt lag bei 284° und im Vacuum bei einem Druck von 17 mm bei 171°. Schmelzpunkt 51,5°. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
C.	92,254%	92,3
H.	7,71%	7,68.

Das unsymmetrische Diphenylaethan wurde durch die Analyse, die Bestimmung des Siedepunktes (sowohl unter gewöhnlichem Druck, wie auch im Vacuum), ferner durch die Oxydation zu Benzophenon erkannt. Auch die übrigen physikalischen Eigenschaften als Lichtbrechungsvermögen und Fluorescenz stimmten mit dem in dem ersten Abschnitte dieser Abhandlung beschriebenen Diphenylaethan überein.

Die Erkennung des Brombenzols geschah ausser durch die Analyse, durch die Bestimmung des Siedepunktes (154°) und durch die Darstellung einer Nitroverbindung, nämlich des Brom-o-dinitrobenzols (Schmelzp. 59,5°).

III. Einwirkung von Vinylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Da der Siedepunkt des Monobromaethylens oder Vinylbromids ein sehr niedriger ist, so erschien es mir zweckmässig, dasselbe direct in dampfförmigem Zustande in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid einzuleiten. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

In einem geräumigen Kolben wurden etwa 32,0 gr Kalihydrat in 160,0 gr Alkohol in der Kälte gelöst und 90,0 gr Aethylenchlorid zugesetzt, die Mischung sodann auf dem Wasserbade auf etwa 50° erwärmt. Das sich entwickelnde Vinylbromid wurde durch einen Kühler in einen zweiten auf 25° erwärmten Kolben geleitet, in welchem sich mitgerissener Alcohol condensirte. Von hier aus wurde das Vinylbromid

in das erwärmte Gemisch von Benzol und Chloraluminium geleitet. Dieser dritte Kolben stand mit einem Rückflusskühler in Verbindung, welcher zur Wegschaffung des sich entwickelnden Bromwasserstoffs mit der Wasserpumpe verbunden war. Da das Vinylbromid dampfförmig in das Benzol geleitet wurde, so begann die Reaction schon bei etwa 30°, musste jedoch später durch Erwärmen beschleunigt werden.

Die Versuche zeigten, dass es zweckmässig ist, gleich die ganze Menge Aluminiumchlorid dem Benzol zuzufügen und dann eine bestimmte Quantität Vinylbromid einzuleiten. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man auf 30,0 gr Chloraluminium 50,0 gr Vinylbromid nimmt.

Nach vollendeter Einwirkung bilden sich in der Benzollösung zwei Schichten, eine obere hellgelb gefärbte und eine untere stark dunkel gefärbte. Die obere Schicht enthält hauptsächlich die gebildeten flüssigen, die untere hingegen die festen Producte[1]). Ein Behandeln der beiden Schichten für sich mit Wasser ist nicht zu empfehlen, weil die Producte leicht durch fractionirte Destillation und Krystallisation von einander zu trennen sind. Das Reactionsproduct wird also ohne Rücksicht auf die beiden Schichten mit viel Wasser behandelt und nach der Trennung der Benzolschicht von dem Wasser, das Benzol durch Destillation beseitigt. Den Rückstand unterwirft man der Destillation. Bis 150° geht eine wasserhelle Flüssigkeit über, die später nochmals fractionirt wird. Der bei dieser Temperatur nicht übergehende Theil

---

1) Setzt man dem Reactionsprodukt nach vollendeter Einwirkung 10—15 gr Wasser zu, so werden die Aluminiumverbindungen völlig als feste Massen abgeschieden, die Flüssigkeit wird heller gefärbt und die beiden Schichten verschwinden. Nach Hinzufügung von etwas mehr Wasser werden die Aluminiumverbindungen wieder gelöst. Dieser Wasserzusatz ist jedoch nicht anzurathen, weil durch die Heftigkeit der plötzlich eintretenden Reaction der feste Kohlenwasserstoff grösstentheils verharzt.

erstarrt theilweise beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Letztere wird in Benzol gelöst und nach dem Verdunsten desselben in reinem Zustande erhalten. Der nicht erstarrte Theil wird durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Wie später noch des Näheren erörtert werden soll, waren die erhaltenen Producte unsymmetrisches Diphenylaethan, Dimethylanthracenhydrür und wenig Aethylbenzol, daneben tritt in ganz verschwindend kleiner Menge Styrol auf.

Zunächst seien an dieser Stelle einige theoretische Betrachtungen eingefügt.

Bei Einwirkung von Vinylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wäre theoretisch die Entstehung von Styrol zu erwarten:

$$CH_2{=}CHBr + C_6H_6 = CH_2{=}CH.C_6H_5 + HBr.$$

Dieser Körper entsteht aber in so geringer Menge, dass es einer grossen Anzahl von Reactionen bedurfte, um einige Gramm zu erhalten. Durch wiederholte Fractionirung einer farblosen Flüssigkeit, welche zwischen 143°—146° überging und welche von allen Reactionen herrührte, wurden etwa 1,5 gr bei 145° siedendes Styrol erhalten, welches stark mit Wasser verdünnt den charakteristischen Styrolgeruch gab und welches in Chloroform gelöst nach Hinzufügung von Brom farblose Krystalle lieferte.

Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Vinylbromid und Benzol beginnt wahrscheinlich mit der Bildung des Styrols. Alsdann tritt jedoch die gebildete Bromwasserstoffsäure mit in Reaction und wirkt auf das eingeleitete Vinylbromid. Diese Einwirkung kann nach zwei Richtungen hin verlaufen, es kann Aethylenbromid oder aber Aethylidenbromid entstehen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + HBr = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

oder:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHBr\end{matrix} + HBr = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHBr_2.\end{matrix}$$

Im ersten Falle würde durch Aluminiumchlorid und Benzol symmetrisches Diphenylaethan oder Dibenzyl[1]) gebildet werden; im zweiten Falle würden die im ersten Abschnitte dieser Abhandlung näher beschriebenen Producte, nämlich unsymmetrisches Diphenylaethan und Dimethylanthracenhydrür auftreten. Die Untersuchung ergab, dass die Reaction in völlig glatter Weise im Sinne der zweiten Gleichung verläuft. Dibenzyl war in den erhaltenen Producten nicht vorhanden.

Der Uebersichtlichkeit halber mögen die Gleichungen, nach denen die Reactionen verlaufen, angeführt sein:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHBr\end{matrix} + C_6H_6 = HBr + \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH.C_6H_5.\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHBr\end{matrix} + HBr = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHBr_2.\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHBr_2\end{matrix} + 2C_6H_6 = \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + 2HBr$$

und

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHBr_2\\ CHBr_2\\ |\\ CH_3\end{matrix} + 4C_6H_6 = 4HBr + C_6H_5\begin{matrix}\diagup CH\\ \diagdown CH\end{matrix}\begin{matrix}CH_3\\ |\\ \diagdown C_6H_4.\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

Bei richtig geleiteten Versuchen lassen sich bei Anwendung von 30,0 gr Vinylbromid 15—20,0 gr Diphenylaethan und 5,0 gr Dimethylanthracenhydrür erhalten.

Das von mir eingeschlagene Verfahren ist zur Darstellung grösserer Mengen von unsymmetrischem Diphenylaethan vor-

---

1) Vergl. die Tabelle der Einleitung.

züglich geeignet. Hierbei ist es aber sehr vortheilhaft, dass das Vinylbromid in völlig reinem Zustande angewandt wird. Die Reindarstellung bietet keinerlei Schwierigkeiten dar und bei guter Eiskühlung lässt sich jeder Verlust vermeiden.

Aus 50,0 gr Vinylbromid erhielt ich auf diese Weise 46,0 gr völlig reines Diphenylaethan mit constantem Siedepunkt. Berechnet man, dass zur Ueberführung von 1 kgr Brom in Aethylenbromid, einschliesslich der Rectification des letzteren, etwa 10 Stunden erforderlich sind, und dass die Umsetzung des Aethylenbromids in Vinylbromid die gleiche Zeit in Anspruch nimmt, so lassen sich in wenigen Tagen ganz bedeutende Quantitäten dieses bisher wenig untersuchten Körpers gewinnen.

Die Identität des Diphenylaethans wurde wie in den beiden ersten Fällen durch die Analyse, den Siedepunct, die Ueberführung in Benzophenon bei der Oxydation und die Einwirkung von Brom, welches substituirend wirkt, festgestellt.

Das bei dieser Reaction erhaltene Dimethylanthracenhydrür zeigte sich ebenfalls identisch mit dem durch directe Einwirkung von Aethylidenbromid oder -chlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium erhaltenen: so durch seine Krystallform, seine Leichtlöslichkeit in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Alkohol; ferner durch den Schmelzpunkt, die leichte Sublimirbarkeit, dann durch die charakteristische Pikrinsäureverbindung, welche sich mit Wasser und Alkohol zersetzt, durch die Anthrachinonbildung bei der vollständigen Oxydation und schliesslich durch den quantitativen Zerfall in Aethan und Anthracen beim Ueberleiten über stark erhitzten Zinkstaub:

$$C_{16}H_{16} = C_{14}H_{10} + C_2H_6.$$

Aus 0,5 gr Dimethylanthracenhydrür erhielt ich 0,4 gr durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigtes Anthracen, dessen Schmelzpunkt bei 213° lag.

Wie bereits oben erwähnt, treten bei der Einwirkung von Vinylbromid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium neben unsymmetrischem Diphenylaethan, Dimethylanthracenhydrür und sehr geringen Spuren von Styrol auch kleine Mengen von Aethylbenzol auf. Sechs Versuche, zu denen je 30,0 gr Vinylbromid verwandt wurden, lieferten zusammen 13,0 gr Aethylbenzol (Sdp. 134°). Die Bildung des Aethylbenzols lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Vinylbromid durch Aufnahme von einem Molecül Bromwasserstoff in Aethylidenbromid übergeht. Aus letzterem entsteht dann durch Abspaltung von Brom und Aufnahme von Wasserstoff aus dem Benzol Aethylbromid, daneben Brombenzol, welches sich wegen der geringen Menge nicht nachweisen lässt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + C_6H_5.Br.$$

Auf das Aethylbromid wirken nun Benzol und Chloraluminium in der Weise ein, dass unter Freiwerden von Bromwasserstoff Aethylbenzol[1]) gebildet wird:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH._2C_6H_5 \end{matrix} + BrH.$$

IV. Einwirkung von Aethylentribromid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.

40,0 gr Aethylentribromid wurden mit etwa 400,0 gr Benzol vermischt und nach und nach mit 25—30,0 gr Aluminiumchlorid versetzt. Die Einwirkung verläuft in der Kälte nur sehr langsam und ist ein Erwärmen von Anfang

---

1) Vergl. die in der Einleitung geg. Tabelle.

an rathsam, damit die Reaction möglichst schnell zu Ende geführt wird, indem bei zu langsamer Einwirkung eine solche Menge harziger Substanzen gebildet wird, dass die Ausbeute an Reactionsproducten nur eine sehr geringe und deren Reindarstellung mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist. Von den angewandten 40 gr Aethylentribromid wurden, nachdem die erhaltenen Producte wie bei den früheren Versuchen weiter verarbeitet worden waren, 15,0 gr unverändert wieder gewonnen. Dies hatte lediglich darin seinen Grund, dass die zugesetzte Menge des Chloraluminiums eine zu geringe gegewesen. Bei den späteren Versuchen wurden deshalb auf 40,0 gr Tribromaethylen etwa 50 gr Chloraluminium angewandt; hierbei restirte dann kein unverändertes Tribromaethylen. Mit der Menge des zugefügten Aluminiumchlorids steigt aber auch die Menge der harzartigen Bestandtheile.

Von den bisher beschriebenen vier verschiedenen Chloraluminiumreactionen ist diese diejenige, welche die geringste Ausbeute liefert. Aus 40,0 gr angewandter Substanz erhielt ich durchschnittlich etwa nur 16,0 gr reiner Endproducte, die sich als Diphenylaethylen und Triphenylmethan erwiesen, sodann bis zu 20,0 gr kohliger Rückstände, die sich nicht näher untersuchen liessen.

Nach der Behandlung mit Wasser wurden die Reactionsproducte vom Benzol befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und behufs Trennung der fractionirten Destillation, anfangs im Vacuum, später bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Bei 72° C. und 14 mm Druck destillirt etwa noch vorhandenes Aethylentribromid über. Das Thermometer steigt sodann sehr schnell bis auf 150—160°; bei dieser Temperatur destillirte fast reines Diphenylaethylen über, welches später nochmals rectificirt wurde. Die weitere Destillation geschah unter gewöhnlichem Druck. Ueber 350° gehen theerartige, dickflüssige Substanzen über; es hinterbleibt schliesslich eine schwarze Masse, die nicht destillirbar ist. Aus dem dunkel gefärbten Destillate scheiden sich nach mehreren Tagen Kry-

stalle von Triphenylmethan aus. Zweckmässig ist es, die Krystallbildung dadurch zu beschleunigen, dass man dem Destillate einige Tropfen Benzol zufügt, wobei das Triphenylmethan in einigen Minuten unter Aufnahme von „Krystallbenzol“ auskrystallisirt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt.

Bei Einwirkung von Tribromaethylen auf Benzol und Chloraluminium wird wie bei der Einwirkung von Dibromaethylen auf die genannten Substanzen Diphenylaethylen[1]) erhalten. Es ergibt sich hieraus, dass beide Reactionen nicht in analoger Weise verlaufen, denn sonst müsste durch Einwirkung von Tribromaethylen auf Benzol und Chloraluminium ein Körper von der Zusammensetzung $CH.(C_6H_5)C(C_6H_5)_2$ also ein Triphenylaethylen gebildet werden.

Die Bildung des Diphenylaethylens lässt sich, analog der Bildung des Dibenzyls aus Tribromaethan, durch folgende Gleichung erklären:

$$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix}_3 + 3C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C \end{matrix}\begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix} + 2HBr + C_6H_5Br.$$

Es muss aber bemerkt werden, dass hier der Nachweis von gebildetem Brombenzol nicht gelang.

In Bezug auf die Entstehung des Triphenylmethans ist

---

1) Ich habe bei dieser Gelegenheit den Versuch von Demole (Berl. Ber. XII. 2245) mit unsym. Dibromaethylen wiederholt und die Bildung des Diphenylaethylens bestätigt. Die Eigenschaften des Diphenylaethans und des Diphenylaethylens stimmen, was Aussehen, Farbe und Siedepunkt anbelangt, nahezu überein; beide liefern auch bei der Oxydation Benzophenon. Der beste Beweis für die Identität des Diphenylaethylens ist die Leichtigkeit, mit welcher es Brom aufnimmt und farblose, aber unbeständige Bromadditionsprodukte bildet. Die Beschreibung, welche Demole von dem erhaltenen Diphenylaethylen gibt, passt ebensogut auf Diphenylaethan.

der Verlauf der Reaction schwer zu deuten. Ueberhaupt entsprach der Verlauf der ganzen Reaction, wie er sich thatsächlich darstellte, nicht meinen Voraussetzungen. Ich nahm vielmehr an, dass er ganz analog dem bei Einwirkung von Vinylbromid auf Benzol und Chloraluminium beobachteten sein würde. Das Vinylbromid nimmt Bromwasserstoff auf und bildet Aethylidenbromid. Die Reactionsproducte sind daher gleich bei Anwendung von Vinylbromid oder Aethylidenbromid. Das Tribromaethylen $CBr_2=CHBr$ könnte gleichfalls als ungesättigte Verbindung nascirenden Bromwasserstoff aufnehmen und je nach der Anlagerung entweder unsymmetrisches oder symmetrisches Dibromaethylenbromid $CBr_3.CH_2Br$ oder $CHBr_2.CHBr_2$ bilden. In dem einen Falle würde Anthracen, in dem anderen Tetraphenylaethan entstanden sein.[1])

Der Nachweis, dass die erhaltenen Producte Diphenylaethylen und Triphenylmethan sind, wurde in folgender Weise geführt:

Das Diphenylaethylen besass nach der zweiten Rectification die bekannten Eigenschaften: Im Vacuum destillirt (bei 152° und 15 mm Druck), war es eine völlig farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche, bei gewöhnlichem Druck destillirt (bei 277°), etwas gelb gefärbt erscheint. Es fluorescirt nicht (Unterschied von Diphenylaethan). Gleich dem Diphenylaethan liefert es mit Chromsäure oxydirt Benzophenon. Wie schon hervorgehoben (s. Anmerkung auf S. 45) lässt sich das Diphenylaethylen besonders durch sein Verhalten gegen Brom erkennen[2]). Während eine Lösung von Diphenylaethan in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform auf Zusatz von Brom nicht entfärbt wird und schon in der Kälte die Entwicklung von Bromwasserstoff beginnt, indem Bromsubstitutionsproducte gebildet werden, ist das Verhalten des

1) Vergl. die Tabelle der Einleitung.

2) E. Hepp, Berl. Ber. VII. S. 1409.

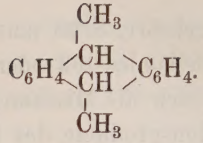
Diphenylaethylens umgekehrt. Setzt man zu der Lösung dieser Verbindung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform langsam Brom zu, so erwärmt sich die Mischung und das Brom wird entfärbt, indem Additionsproducte des Diphenylaethylens gebildet werden. Zu einem Molecül Kohlenwasserstoff treten zwei Atome Brom. Diese Additionsproducte sind jedoch sehr unbeständig und schon nach kurzer Zeit beginnt eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff unter Bildung von Diphenylmonobromaethylen: $CHBr{=}C\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}$. Dies Product lässt sich schwierig in krystallisirtem Zustande erhalten.

Das Triphenylmethan bildet aus Alkohol umkrystallisirt grosse glänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 93° liegt. Es destillirt bei einer über 350° liegenden Temperatur. Mit Benzol liefert es eine schwerer lösliche Verbindung $C_{19}H_{16}+C_6H_6$, deren Schmelzpunkt schon bei 75° liegt. Diese Verbindung verliert schon bei längerem Liegen an der Luft ihr Benzol und verwittert. Besonders charakteristisch für das Triphenylmethan ist bekanntlich seine leichte Ueberführbarkeit in Fuchsin.

Rückblick.

Zum Schlusse scheint es mir zweckmässig, die Resultate der vorliegenden Abhandlung nochmals kurz zusammenzufassen.

1) Bei der Einwirkung von Aethylidenbromid oder Aethylidenchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht neben dem theoretisch erwarteten unsymmetrischen Diphenylaethan noch ein Derivat des Anthracens, das Dimethylanthracenhydrür:



2) Wirkt in gleicher Weise Tribromaethan auf Benzol ein, so resultirt nicht das erwartete Triphenylaethan, sondern der Hauptmenge nach symmetrisches Diphenylaethan oder Dibenzyl; in geringer Menge tritt daneben noch unsymmetrisches Diphenylaethan auf.

3) Bei dem dritten mit Vinylbromid angestellten Versuch entstehen dieselben Körper, wie bei der zuerst ausgeführten Reaction mit Aethylidenbromid, nämlich unsymmetrisches Diphenylaethan und Dimethylantracenhydrür.

4) Die bei Einwirkung von Tribromaethylen auf Benzol und Aluminiumchlorid beobachtete Entstehung von Diphenylaethylen und Triphenylmethan entsprechen so wenig den theoretischen Betrachtungen, dass es schwer ist, den Verlauf der Reaction genau darzulegen.

Wie man aus der in der Einleitung gegebenen Tabelle ersieht, ist unsere Kenntniss über den Verlauf der Einwirkung von Halogenderivaten des Methans auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bereits ziemlich vollständig, während für die Halogenabkömmlinge des Aethans bezw. Aethylens erst wenige Beobachtungen vorliegen. Zur Ausfüllung dieser Lücke hoffe ich in vorliegender Arbeit einen kleinen Beitrag geliefert zu haben.

Im Anschluss an diese Arbeit gedenke ich demnächst, das bei den von mir ausgeführten Reactionen in so reichlichen Quantitaten erhaltene und bis jetzt wenig untersuchte Diphenylaethan zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. R. Anschütz im Laboratorium des Herrn Geh. Reg.-Raths Professor Dr. Aug. Kekulé im chemischen Institut der Bonner Universität am Ende des Sommersemesters 1883 begonnen und daselbst im darauffolgenden Wintersemester zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den genannten Herren, meinen hochverehrten Lehrern, für die äusserst freundliche Unterstützung, die sie mir während der Ausführung bereitwilligst zukommen liessen, meinen aufrichtigsten und innigsten Dank auszusprechen.